

Х.С. БЕСАГА, аспірант, НУ «Львівська політехніка», м. Львів

Я.І. ВАХУЛА, докт. техн. наук, НУ «Львівська політехніка», м. Львів

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ РОЗЧИНЕННЯ ТА ГІДРОЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ СТАБІЛЬНИХ ТИТАНОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ

В статті пропонується оптимальний режим розчинення і гідролізу компонентів для одержання високоякісного нанодисперсного порошку титан (IV) оксиду, допованого сіркою (S-TiO₂). Встановлено оптимальний склад однорідного титановмісного розчину, стабільного в часі.

The optimal sequence of dissolution and hydrolysis of components for the receipt of high-quality sulphur-doped titanium dioxide nanopowder (S - TiO₂) has been offered in the article. The optimal composition of stable in time homogeneous titancontaining solution has been set.

Висока термостійкість, дисперсність і хімічна інертність титан (IV) оксиду (TiO₂) забезпечили його широке використання у лакофарбовій промисловості, у виробництві пластичних мас, лінолеуму і штучного волокна, перлону і віскозного шовку, найвищих сортів білого паперу, гумових виробів, пудри кремів та інших косметичних продуктів [1]. Поряд з тим, можливість отримання наночастинок TiO₂ і їх придатність до модифікування забезпечує використання останнього як високоефективного фотокаталізатора. Так, зменшення розмірів частинок матеріалу не тільки покращує існуючі властивості, такі як каталітична активність, міцність, реакційна здатність, але й викликає появу нових – оптичних, електричних, діелектричних, магнітних, фотокаталітичних і ін. Модифікування структури TiO₂ іонами сірки дозволяє сенсibilізувати його фотокаталітичну здатність у видимий діапазон спектру.

На сьогоднішній день існує багато методів, які дозволяють отримати нанокристалічні матеріали. Їх ефективність визначається здатністю продукувати матеріал з високою хімічною однорідністю, монодисперсністю і відсутністю агрегації.

У даній роботі порошок S-TiO₂ синтезовано шляхом термального золь-гель методу.

Передумовами створення регульованої наноархітектури порошку S-TiO₂ є приготування стабільних в часі та однорідних розчинів. У попередніх роботах [2 – 4] було одержано порошок S-TiO₂, де вихідними компонентами

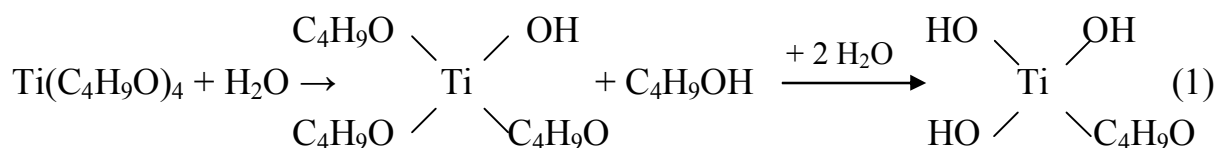
для приготування розчинів служили тетрабутоксититан (ТБТ), тіосечовина (ТС) та етанол (ЕС). При цьому встановлено, що порядок приготування титановмісних розчинів не впливає на властивості кінцевого продукту. Приготовані розчини однорідні, однак з часом спостерігались ознаки їх розшарування. До недоліків цієї технології можна віднести значну витрату та високу вартість розчинника C_2H_5OH . Тому виникла потреба у створенні більш стабільних вихідних розчинів з мінімальним вмістом етанолу шляхом його повної або часткової заміни.

На основі одного із вихідних складів [4] для досліджень розроблено VI схем одержання розчинів:

I	II	III	IV	V	VI
ТС+ЕС	ТС+В	ТС+ЕС	ТС+В	ТС+Б	ТС+В
(розчинення)	(розч.)	(розч.)	(розч.)	(розч.)	(розч.)
↓	↓	↓	↓	↓	↓
ТБТ+ЕС (гідроліз)	ТБТ+Б+В (гідроліз)	ТБТ+Б+В (гідроліз)	ТБТ+ЕС (гідроліз)	ТБТ + Б + В (гідроліз)	ТБТ + В (гідроліз)

де: Б – бутанол, В – вода

Одержання розчину складається з трьох етапів: розчинення ТС, приготування гідролізату ТБТ та їх змішування. Недоліком I і IV схем є необхідність використання ЕС. Схема VI – нетехнологічна, оскільки змішування ТБТ навіть з невеликою кількістю води викликає миттєвий гідроліз і виникнення неоднорідностей у розчині.



Приготування гідролізату ТБТ і його стабілізація

Найбільш стабільними властивостями володіють розчини ТБТ в бутанолі, в які при концентраціях 0.1М і нижче можна вводити більше двох еквівалентів води, не викликаючи при цьому гелеутворення.

З метою стабілізації гідролізату ТБТ його спочатку розчиняли у бутанолі (1), а потім інтенсивно перемішуючи, додавали воду (схеми II, III, V).

Сповільнення процесу гелеутворення в розведених розчинах ТБТ при використанні бутанолу як розчинника пояснюється рядом чинників: утворення стійких до подальшого гідролізу циклічних з'єднань; відсутність прямої залежності швидкості і глибини протікання гідролізу від співвідношення вода : ТБТ; попередження утворення хімічних зв'язків між окремими агрегатами шляхом розведення розчинів [3].

Тіосечовина, в свою чергу, найкраще розчиняється у бутанолі і воді при нагріванні. Виходячи з наведеного, оптимальними є схеми II і V. Однак, в обох випадках на певному етапі при додаванні до гідролізату ТБТ розчину ТС відбувається розшарування.

Тому виникає потреба зафіксувати момент розшарування і встановити оптимальний склад однорідного розчину (табл. 1).

Внаслідок постійного розшаровування розчину приготованого за схемою V не вдалось встановити його оптимальний склад.

Таблиця 1

Оптимальний склад розчину

Вихідні компоненти, мас. %	ТБТ	Б	ТС	В
Схема II	23,46	37,63	6,76	32,15

Для попередження агломерації колоїдних частинок отриманий однорідний розчин наведеного складу проходив ультразвукове оброблення протягом 2 хвилин.

Подальше відбувалось термічне оброблення за різних умов (табл. 2).

Таблиця 2

Режими термічного оброблення розчину

Випаровування до стану пастоподібної суміші	-	Магнітна мішалка, з підігрівом, 3-4 год,	Автоклав, T=100 °C, 1 доба
Сушіння до стану порошку бурого кольору	Сушильна шафа, T=120 °C, 2 доби	Сушильна шафа, T=120 °C, 1 доба	Сушильна шафа, T=120 °C, 1 доба
Випалювання	Електрична піч, T=500 °C, 2 год	Електрична піч, T=500 °C, 2 год	Електрична піч, T=500 °C, 2 год
Характер порошку	Білий, не дрібнодисперсний	Жовтогарячий, дрібнодисперсний	Білий, дуже дрібнодисперсний

Висновки.

Отже, можна стверджувати, що тип розчинника, спосіб гідролізу ТБТ та умови термооброблення впливають на стан розчинів і якість порошку.

Зокрема, підтверджено, що оптимальним розчинником для тіосечовини є вода, а гідроліз ТБТ найкраще проводити в середовищі бутанолу та води.

Крім цього, встановлено, що застосування стадії випаровування розчину дозволяє синтезувати дрібнодисперсний жовтогарячий порошок.

На основі аналізу попередніх досліджень [4] та одержаних результатів виявлено наступні технологічні особливості синтезу порошку:

- тип розчинника і спосіб гідролізу ТБТ впливає на стан розчину і якість порошку S-TiO₂;
- розмірність продукту зменшується при застосуванні ультразвукової обробки золю та випаленого порошку;
- стадія випаровування розчину забезпечує входження іонів сірки в структуру TiO₂ і, як наслідок, він отримує жовтогаряче забарвлення;
- збільшення температури випалювання і тривалості ізотермічної витримки негативно впливає на розміри частинок, викликаючи збільшення їх розмірів і агломерування.

Список літератури: 1. Ханик Я.М. Кінетика конвективного та конвективно-кондуктивного сушіння метатитанової кислоти (МТК) / Я.М. Ханик, О.В.Станіславчук, В.П. Дулеба // Наук. вісник УкрДЛТУ: зб. наук.-техн. праць. – Львів. – 2006. – № 1 (65). – С. 107 – 114. 2. Вахула Я.І. Дослідження титановмісних розчинів і продуктів їх сушіння / Я.І. Вахула, Х.С. Бесага // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 97 – 100. 3. Полифункциональные элементо-органические покрытия / под общ. ред. чл.-кор. АН УССР А.А. Пащенко. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 198 с. 4. Бесага Х.С. Морфологія частинок S-TiO₂. Вплив технологічних параметрів / Х.С. Бесага, Я. І. Вахула // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 2 (97). – С. 29 – 32.

Надійшла до редколегії 22.07.10